

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03141273 A**

(43) Date of publication of application: **17.06.91**

(51) Int. Cl. **C07D307/33**
C07D309/30
// B01J 31/24
C07B 61/00

(21) Application number: **01274999**

(22) Date of filing: **24.10.89**

(71) Applicant: **MITSUBISHI KASEI CORP**

(72) Inventor: **MIYAZAWA CHIHIRO**
TAKAHASHI KAZUNARI
KAMEO HIROSHI
ISOTANI SHINJI

(54) PURIFICATION OF LACTONES

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain lactones having high purity by hydrogenating dicarboxylic acids in liquid phase in the presence of a ruthenium catalyst and distilling the resultant crude lactones under specific condition to obtain purified product.

CONSTITUTION: A dicarboxylic acid, dicarboxylic acid anhydride or dicarboxylic acid ester is hydrogenated in

a solvent comprising ether or polyether in the presence of a ruthenium catalyst. The reaction product is distilled with an ordinary distillation column and crude lactone is distilled out from the column top. The crude lactam is distilled at a column bottom temperature of $\leq 150^{\circ}\text{C}$ while keeping the residence time of the bottom liquid in the column to $\leq 6\text{hr}$. The lower limit of the column bottom temperature is $\geq 20^{\circ}\text{C}$ and that of the residence time of the bottom liquid is about 30min.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平3-141273

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)6月17日

C 07 D 307/33
309/30D 7252-4C
6737-4C

C 07 D 307/32

F※

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 ラクトン類の精製法

⑯ 特 願 平1-274999

⑰ 出 願 平1(1989)10月24日

⑱ 発 明 者 宮 沢 千 尋 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内
 ⑱ 発 明 者 高 橋 和 成 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内
 ⑱ 発 明 者 亀 尾 広 志 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内
 ⑱ 発 明 者 磯 谷 真 治 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内
 ⑲ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 木 邑 林
 最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

ラクトン類の精製法

2 特許請求の範囲

(1) ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物又はジカルボン酸エステルを、溶媒としてエーテル類又はポリエーテル類を使用しルテニウム触媒の存在下液相で水素化して得られる反応生成物から触媒を分離した粗ラクトン類を蒸留することにより精製するにあたり、蒸留塔の塔底温度を150℃以下とし、かつ缶出液の滞留時間を6時間以下に保持することを特徴とするラクトン類の精製法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はラクトン類の精製法に関するものである。詳しくは、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物又はジカルボン酸エステルをルテニウム触媒の存在下液相で水素化することにより得られる粗ラクトン類を精製する方法に関するものである。

(従来技術)

ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物又はジカルボン酸エステル、あるいはこれ等の混合物を水素化してラクトン類を製造する方法は古くから検討され、これまでに多数提案されている。例えば触媒としてニッケル系触媒(特公昭43-6947号公報)、コバルト系触媒(特開昭51-95057号公報)、銅-クロム系触媒(特公昭38-20119号公報)、銅-亜鉛系触媒(特公昭42-14463号公報)等を使用して、固定床又は懸濁液相により水素化反応を行なう方法が知られている。

一方、均一系のルテニウム系触媒を使用して上記の水素化反応を行なう方法も知られ、例えば米国特許3957827号には、 $[RuXn(PR_1R_2R_3)_xLy]$ 型のルテニウム系触媒を使用し40~400 psiの加圧下で水素化してラクトン類を製造する方法が記載され、また米国特許4485246号には、同様の触媒による水素化反応を有機アミンの存在下で行なうことが記載されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記のニッケル系触媒、コバル

ト系触媒、銅－クロム系触媒、銅－亜鉛系触媒等の固体触媒を使用する従来の方法は、反応条件が数十気圧以上の苛酷な条件の採用は避けられないという問題点があった。一方、上記均一系のルテニウム系触媒を使用する方法は、比較的温和な条件下で水素化反応が進行するという特徴がある半面、触媒活性がやや低水準であるうえ、触媒寿命が短かく、またハロゲンを使用しているため反応装置の腐蝕が生ずるという問題がある。

そこで本出願人は、先に溶媒を用い、ルテニウム、有機ホスフィン及び pK_a 値が2より小さい酸の共役塩基を含有するルテニウム触媒の存在下液相で水素化する方法を提案した(特開平1-25771号公報)。この方法では高活性なルテニウム触媒を使用するので、温和な条件下で収率よくラクトン類を製造することができる。

しかし、その後の検討により、水素化反応の溶媒として好適なエーテル類又はポリエーテル類、あるいはこれ等の混合物を使用すると、粗ラクトン類を蒸留により精製する際に不純物が生成して

溶媒を着色し、これが製品の品位を低下する原因となることが判明した。

ラクトン類は極めて高品位を要求される製品であるので、微量でも不純物が混入することは、商業的にラクトン類を製造する場合に極めて不利であり、この問題を解決することがラクトン類を製造する場合の大きな課題であった。

本発明は、ルテニウム触媒を使用してラクトン類を製造する方法における上述の問題点を解決し、高純度のラクトン類を工業的に有利に得ることを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は上記の目的を達成するために検討中のところ、粗ラクトン類を蒸留した場合に生成する不純物が、溶媒に使用したエーテル類、ポリエーテル類が微量分解することに起因することを確かめ、この知見に基づいて更に検討を重ねた結果、粗ラクトン類を蒸留して精製する際に、特定の蒸留条件を選ぶときは、溶媒の分解が抑制されて着色が抑制され高品位のラクトン類を得ること

ができることを見出し本発明を達成した。即ち、本発明の要旨は、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物又はジカルボン酸エステルを、溶媒としてエーテル類又はポリエーテル類を使用しルテニウム触媒の存在下液相で水素化して得られる反応生成物から触媒を分離した粗ラクトン類を蒸留することにより精製するにあたり、蒸留塔の塔底温度を150℃以下とし、かつ缶出液の滞留時間を8時間以下に保持することの特徴とするラクトン類の精製法に存する。

本発明を詳細に説明するに、本発明におけるラクトン類の原料物質としては、炭素数3～7の飽和又は不飽和のジカルボン酸、それ等の無水物、あるいはこれ等のジカルボン酸のエステル、あるいはこれ等の混合物が挙げられ、エステルとしては低級アルキルエステルが好ましい。具体的には例えば、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジエチル、コハク酸-ジ-n-ブチル等が使用される。

また、ルテニウム触媒としては、例えば(イ)ルテニウム、(ロ)有機ホスフィン及び(ハ) pK_a が2より小さい酸の共役塩基を含有するルテニウム系触媒が挙げられ、場合によりこれに更に(ニ)中性配位子を含有させた触媒が好適に使用される。

更に、溶媒であるエーテル類又はポリエーテル類としては、例えばジエチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；トリグリム(トリエチレングリコールジメチルエーテル)、テトラグリム(テトラエチレングリコールジメチルエーテル)、18-クラウン-6等のポリエーテル類等が挙げられ、これ等は単独で又は混合物として使用される。

ラクトン類の製造は、反応容器に前記原料物質、触媒成分及び溶媒を仕込み、これに水素を導入して水素化することにより実施される。水素は窒素あるいは二酸化炭素等の反応に不活性なガスで希釈されたものであってもよい。反応温度は通常50～250℃、好ましくは100～200℃である。水素分

圧は特に限られないが、工業的実施上は通常0.1～100 kg/cm²、好ましくは10～50 kg/cm²である。反応は回分方式及び連続方式の何れも実施することができ、回分方式の場合の所要反応時間は通常1～20時間である。

上記の水素化反応により得られる反応生成物を、通常の蒸留塔を用いて蒸留し、塔頂から粗ラクトン類を留出させて、触媒を含む残留液(触媒液)から分離する。このようにして得られた粗ラクトン類は、主要成分の一つとしてラクトン類を含み、更に溶媒、未反応原料、水素化反応による生成水、その他副反応生成物であるプロピオン酸等の有機酸、軽沸点生成物、高沸点生成物等を含有している液状物である。

本発明の方法では、この粗ラクトン類を蒸留して精製する際に、蒸留塔の塔底温度を150℃以下、好ましくは130℃以下とし、かつ缶出液の蒸留塔内における滞留時間を6時間以下、好ましくは3時間以下、特に好ましくは1時間以下に保持することが必要である。なお、塔底温度の下限は蒸留可

能であればよく通常20℃程度以上である。また缶出液の滞留時間の下限は、実用上30分間程度である。

塔底温度を150℃以下に調整するには、主として塔頂の減圧度を調整すればよい。例えば、塔頂の減圧度を30～10 mmHgとすることにより塔底温度は130～150℃に保持される。また、蒸留塔内における缶出液の滞留時間の調整は、熱交換器の伝熱面積、塔の熱媒体と塔底液の温度差を適切に調整することにより達成される。

以上に述べた本発明の方法によって、粗ラクトン類に含まれる溶媒の分解を無視し得る程度に抑制して、溶媒の着色を阻止し、高品位のラクトン類を得ることができる。

なお、本発明における前示(イ)ルテニウム、(ロ)有機ホスフィン及び(ハ)pKa値が2より小さい酸の共役塩基を含有し、更に場合により中性配位子を含有していてもよいルテニウム触媒の具体例を詳記すれば以下の通りである。

(イ)ルテニウム：

ルテニウムとしては、金属ルテニウム及びルテニウム化合物の何れも使用することができる。ルテニウム化合物としては、ルテニウムの酸化物、ハロゲン化物、水酸化物、無機酸塩、有機酸塩又は錯化合物が使用され、具体的には例えば、二酸化ルテニウム、四酸化ルテニウム、二水酸化ルテニウム、塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、硝酸ルテニウム、酢酸ルテニウムトリス(アセチルアセトン)ルテニウム、ヘキサクロロルテニウム酸ナトリウム、テトラカルボニルルテニウム酸ジカリウム、ペンタカルボニルルテニウム、シクロペンタジエニルジカルボニルルテニウム、ジプロモトリカルボニルルテニウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ヒドリドルテニウム、ビス(トリ-n-ブチルホスフィン)トリカルボニルルテニウム、ドデカカルボニルトリルテニウム、テトラヒドリドデカカルボニルテトラルテニウム、オクタデカカルボニルヘキサルテニウム酸ジセシウム、ウンデカカルボニルヒドリドトリルテニウム酸テトラフェニルホスホニウム等

が挙げられる。これ等の金属ルテニウム及びルテニウム化合物の使用量は、反応溶液1リットル中のルテニウムとして0.0001～100ミリモル、好ましくは0.001～10ミリモルである。

(ロ)有機ホスフィン：

有機ホスフィンとは、主触媒である(イ)のルテニウムの電子状態を制御したり、ルテニウムの活性状態を安定化するのに寄与するものと考えられる。有機ホスフィンの具体例としては、トリ-n-オクチルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、ジメチル-n-オクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、トリシクロヘキシルホスフィンのようなトリシクロアルキルホスフィン類、トリフェニルホスフィンのようなトリアリールホスフィン類、ジメチルフェニルホスフィンのようなアルキルアリールホスフィン類、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンのような多官能性ホスフィン類が挙げられる。有機ホスフィンの使用量は通常、ルテニウム1モルに対して、0.1～1000モル程度、好ましくは1～100モルである。また、有機ホ

スフィン、それ自体単独で、あるいはルテニウム触媒との複合体の形で、反応系に供給することができる。

(ハ) pKa値が2より小さい酸の共役塩基：

pKa値が2より小さい酸の共役塩基は、ルテニウム触媒の付加的促進剤として作用し、触媒調製中又は反応系中において、pKa値が2より小さい酸の共役塩基を生成するものであればよく、その供給形態としては、pKa値が2より小さいアレンステッド酸又はその各種の塩等が用いられる。具体的には例えば、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、過塩素酸、硝酸、ホウフッ化水素酸、ヘキサフルオロ硝酸、タングステン酸、燐モリブデン酸、燐タングステン酸、シリコンタングステン酸、ポリケイ酸、フルオロスルホン酸等の無機酸類、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ラウリルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸、あるいはこれ等の酸のアモンニウム塩、ホスホニウム塩が挙げられる。

ルイソニトリル、ブチルアミン、アニリン、トルイジン、トリエチルアミン、ピロール、ピリジン、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、1,1,3,3-テトラメチル尿素、N-メチルピロリドン、カプロラクタム、ニトロメタン等の含窒素化合物、二硫化炭素、n-ブチルメルカプタン、チオフェノール、ジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィド、チオフェン、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等の含硫黄化合物、トリブチルホスフィンオキシド、エチルジフェニルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシド、ジエチルフェニルホスフィネート、ジフェニルメチルホスフィネート、ジフェニルエチルホスフィネート、o,o-ジメチルメチルホスホノチオレート、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、ヘキサメチルホスホリクトリアミド等の有機ホスフィン以外の含燐化合物が挙げられる。
(実施例)

以下本発明を実施例及び比較例について更に詳

また、これ等の酸の共役塩基が反応系で生成すると考えられる酸誘導体、例えば酸ハロゲン化物、酸無水物、エステル、酸アミド等の形で添加しても同様の効果が得られる。これ等の酸又はその塩の使用量は、ルテニウム1モルに対して0.01~1000モル、好ましくは0.1~100モル、更に好ましくは0.5~20モルの範囲である。

上記(イ)、(ロ)及び(ハ)の成分の外に、場合により含有することができる(ニ)中性配位子としては、水素、エチレン、プロピレン、ブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ブタジエン、シクロペンタジエン、シクロオクタジエン、ノルボナジエン等のオレフィン類、一酸化炭素、ジエチルエーテル、アニソール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、シクロヘキサノン、プロピオン酸、カプロン酸、酪酸、安息香酸、酢酸エチル、酢酸アリル、安息香酸ベンジル、ステアリン酸ベンジル等の含酸素化合物、酸化窒素、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、シクロヘキシ

ンに説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれ等の実施例に限定されるものではない。

実施例 1

触媒液の調製：

ルテニウムアセチルアセトナート1.99 g(Ru:5ミリモル)、トリオクチルホスフィン18.5 g(50ミリモル)及びp-トルエンスルホン酸8.4 g(44ミリモル)を、トリグリム(トリエチレングリコールジメチルエーテル 溶液)3.2 kgに溶解し、アルゴン雰囲気下200℃で2時間加熱処理して触媒液を調製した。

水素化反応：

反応器(SUS製 10 l加圧釜)に上記触媒液及び無水コハク酸400 g(4.0モル)を仕込み、室温で水素を40気圧で圧入し、205℃に加熱して4時間水素化反応を行なった。反応後、生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、無水コハク酸の転化率は91.4%であり、 γ -ブチロラク톤の選択率は90.2%、収率は82.4%であった。

粗ラク톤の採取：

上記反応生成物1.5 kgを、30段の蒸留塔を用い、塔頂減圧度30～10 mmHg、塔底温度130～150℃、還流比10で回分蒸留して、塔頂からγ-ブチロラクトン45重量%、水9.0重量%及び溶媒43重量%を含む粗ラクトンを留出させ採取した。残留液は、触媒、溶媒及び未反応原料等を含有する触媒液である。

粗ラクトンの精製：

上記に採取した粗ラクトンを、ガラスオルダーショー実段数35段、塔頂減圧度20 mmHg、塔底温度130℃、缶出液滞留時間3時間で運転する蒸留塔に供給して蒸留し、塔頂からγ-ブチロラクトン及び水を留出させると共に、溶媒及び高沸点物質を含む缶出液を塔底から抜き出した。

上記留出液及び缶出液の夫々に含まれるジエチレングリコールモノメチルエーテル(トリグリミの分解物)をガスクロマトグラフィーにより分析し、蒸留塔に供給した溶媒(トリグリミ)の分解率(分解物のモル数/供給物のモル数)を求め、分解率を後記の表1に示した。

塩化白金酸カリウム(K_2PtCl_6)	1.245 g
塩化コバルト ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)	1.000 g
98%濃硫酸	100 ml

以上を1000 ml容のメスフラスコに入れ、蒸留水を加えて溶解し、蒸留水にて正確に1000 mlとする。この液がAPHA 500であり、以下蒸留水にて比例希釈して低いAPHA色標準液を得る。

実施例1～6及び比較例1～2

実施例1の方法で蒸留採取した粗ラクトンを、表1に示す条件で運転する実施例1の蒸留塔に供給して蒸留を行ない、塔頂からγ-ブチロラクトン及び水を留出させ、溶媒及び高沸点物質を含む缶出液を塔底から抜き出した。実施例1の方法で測定した溶媒の分解率及び缶出液の着色度を表1に示した。

また、缶出液の着色度を下記の測定法により測定し、表1にAPHA値を示した。

着色度の測定(硫酸着色法)

硫酸着色試験法には、モンサント法、イーストマン法、積水法等があるが、どれも微細な条件が異なるのみで主たる操作は同じであり、モンサント法が一般に広く用いられている。本実施例においても以下に記載するモンサント法を採用した。

[測定法]

洗浄し乾燥した300 mlの共栓付平底フラスコに、試料100 mlを入れる。試料を攪拌しながら30℃以下の室温で98重量%の濃硫酸8 mlを25 mlビュレットにて2 ml/分の速度で加える。フラスコに栓をして $98 \pm 2^\circ\text{C}$ の水浴中に2時間浸しておく。ついで水で室温まで冷却した後、試料100 mlを内径25 mm、高さ270 mmの平底のガラス製比色管に移し、同様な比色管にて同量のAPHA色標準液と目視により比較し、同色のAPHA値を測定値とする。APHA色原液の組成は次の通りである。

表 1

	塔底温度 ($^\circ\text{C}$)	缶出液滞留 時間(hr)	溶媒分解率 (%)	缶出液着色度 (APHA値)
実施例1	130	3.0	1.5×10^{-4}	10以下
実施例2	140	3.3	2.7×10^{-4}	10
実施例3	150	1.1	1.3×10^{-4}	10以下
実施例4	150	2.4	4.1×10^{-4}	10
実施例5	150	3.4	7.8×10^{-4}	10
実施例6	150	6.0	5×10^{-3}	20
比較例1	170	3.0	2×10^{-2}	40
比較例2	150	10.0	2×10^{-2}	40

(本) 溶媒の分解物であるジエチレングリコールモノメチルエーテル量より、次式により分解率を算出した。

$$\text{分解率} = \text{分解物(モル/hr)} / \text{供給溶媒(モル/hr)}$$

実施例7

実施例1の方法で蒸留採取した粗ラクトン(γ-ブチロラクトン45重量%、水9.0重量%及び溶

媒43重量%を含む)を、実段数30段、塔頂減圧度30~10 mmHg、塔底温度90~120℃、還流比10で運転する蒸留塔に供給して蒸留し、塔頂から水を留出させた。

残留液(γ-ブチロラクトン33重量%及び溶媒67重量%からなる)をガラスオルダーショー実段数35段、塔頂減圧度20 mmHg、塔底温度125℃、缶出液滞留時間3時間で運転する蒸留塔に供給して蒸留し、塔頂からγ-ブチロラクトンを留出させると共に、溶媒からなる缶出液を塔底から抜き出した。

上記留出液及び缶出液について、実施例1と同一の方法で測定した溶媒の分解率を表2に示した。また缶出液の着色度を表2に示した。

実施例8及び比較例3

実施例7において、粗ラクトン中の水を蒸留により留出させた残留液(γ-ブチロラクトン33重量%及び溶媒67重量%からなる)を、表2に示す条件で運転する実施例7の蒸留塔に供給して蒸留を行ない、塔頂からγ-ブチロラクトン及び水を

留出させ、溶媒及び高沸点物質を含む缶出液を塔底から抜き出した。実施例1の方法で測定した溶媒の分解率及び缶出液の着色度を表2に示した。

表 2

	塔底温度 (℃)	缶出液滞留 時間(hr)	溶媒分解率	缶出液着色度 (APHA値)
実施例7	125	3.0	1.4×10^{-3}	10以下
実施例8	145	6.0	4.0×10^{-3}	20
比較例3	175	8.0	6×10^{-2}	50

(発明の効果)

本発明方法によれば、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び/又はジカルボン酸エステルからなる原料をエーテル類及びポリエーテル類から選ばれた溶媒を用い、ルテニウム触媒の存在下液相で水素化して得られる反応生成物から触媒を分離した粗ラクトン類を蒸留することにより精製する際に、特定の蒸留条件を選ぶことにより、前記の実施例に示すように、高品位のラクトン類を得る

ことができ、工業的にラクトン類を製造する場合の価値は大きい。

出願人 三菱化成株式会社

代理人 弁理士 木 邑



第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号
// B 01 J 31/24	X	6939-4 G
C 07 B 61/00	3 0 0	